

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04071603 A**

(43) Date of publication of application: **06.03.1992**

(51) Int. Cl. **B01D 11/00**  
**C08F 6/00, C08J 9/36**

(21) Application number: **02184877**  
(22) Date of filing: **12.07.1990**

(71) Applicant: **KAO CORP**  
(72) Inventor: **SAITO TAKASHI**  
**TANIGAKI MASANOBU**

**(54) METHOD FOR REFINING POROUS POLYMER**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To perfectly extract impurities in a short time at the time of extracting and removing the impurities from a porous polymer with supercritical carbon dioxide by allowing a solvent of specified solubility parameter to coexist in the supercritical carbon dioxide as an entrainer.

**CONSTITUTION:** When impurities are extracted and

removed from a porous polymer with supercritical carbon dioxide, 1-50wt.% of solvent (e.g. acetone) of 8.5-10.5 solubility parameter is allowed to coexist in the supercritical carbon dioxide as an entrainer. The polymer is a copolymer obtained by copolymerizing one or  $\geq 2$  kinds of hydrophobic monomers selected from a group consisting of divinylbenzene and styrenic monomers and one or  $\geq 2$  kinds of water-soluble monomers having a carbonyl or hydroxyl group. Consequently, the impurities are perfectly extracted in a short time, and the amt. of carbon dioxide used is reduced.

**COPYRIGHT:** (C)1992,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平4-71603

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月6日

B 01 D 11/00  
C 08 F 6/00  
C 08 J 9/36

MFN

6525-4D  
8016-4J  
7148-4F

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 多孔質ポリマーの精製方法

⑮ 特 願 平2-184877

⑯ 出 願 平2(1990)7月12日

⑰ 発 明 者 齊 藤 尚 宮城県仙台市青葉区八幡3-10-1  
⑱ 発 明 者 谷 垣 雅 信 和歌山県和歌山市大谷845-9  
⑲ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
⑳ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 馨 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質ポリマーの精製方法

2. 特許請求の範囲

1. 多孔質ポリマーから超臨界二酸化炭素により不純物を抽出除去するに際して、超臨界二酸化炭素中にエントレーナーとして、溶解度パラメーター 8.5~10.5の溶媒を共存させることを特徴とする多孔質ポリマーの精製方法。
2. 溶解度パラメーター 8.5~10.5の溶媒がアセトンである請求項1記載の精製方法。
3. 超臨界二酸化炭素中に溶解度パラメーター 8.5~10.5の溶媒が1~50重量%共存している請求項1又は2記載の精製方法。
4. 多孔質ポリマーが、ジビニルベンゼン及びスチレン系モノマーからなる群から選ばれた疎水性モノマーの1種又は2種以上と、カルボキシル基又は水酸基を有する水溶性モノマーの1種又は2種以上とを共重合させて得られる共重合体である請求項1~3の何れか一

項に記載の精製方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は多孔質ポリマーの精製方法に関するものであり、詳しくは多孔質ポリマー中に残存するモノマー、希釈剤、及び重合開始剤由来の物質などの不純物を除去する多孔質ポリマーの精製方法に関するものである。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

一般的な重合方法によって取得される重合体は、一般にモノマー、希釈剤、重合開始剤由来の低沸点物などの残留不純物等を含有している。重合体を人体に触れる用途に使用する場合などは、特に安全性の面から不純物の含量が出来る限り少ない事が望ましい。

重合体の精製方法としては様々な方法が公知であるが、その1つの方法として有機溶媒で不純物を抽出除去する方法がある。その1つの方法は有機溶媒によるソックスレー抽出であるが、多孔質ポリマーを有機溶媒で抽出を行う場合、

細孔内拡散速度となる場合が多く、処理に長時間を要し、溶剤使用量が多くなり、エネルギーコストが高くなるなどの問題点を有している。

一方、超臨界二酸化炭素を用いてポリマーを精製する方法は、文献*Chémie Ingenieur Technik*, vol 56, 856(1984) にみられるように過去既に検討されている。しかしこの方法は超臨界状態の二酸化炭素のみをポリマーと接触させて残存モノマー等を除去する方法である。このような方法では超臨界二酸化炭素中への不純物の溶解度が小さく、大量の二酸化炭素を必要とし、コスト的に好ましい方法とは言えない。

(課題を解決するための手段)

本発明者は前記の課題を解決しようと鋭意研究の結果、処理時間を大幅に削減し、非常に効率良く残留不純物を除去することができ、また使用する二酸化炭素の量も減少させ得る新しい多孔質ポリマーの精製方法を見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、多孔質ポリマーから超臨界

二酸化炭素により不純物を抽出除去するに際して、超臨界二酸化炭素中にエントレーナーとして、溶解度パラメーター 8.5~10.5の溶媒を共存させることを特徴とする多孔質ポリマーの精製方法を提供するものである。

本発明で用いられる溶解度パラメーター8.5~10.5の範囲にある溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、 $\gamma$ -オクタールアルコール、ブチルセロソルブ、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、ブチロニトリル、クロロホルム、メチルクロライド、酢酸、プロピオン酸などの溶剤が挙げられるが、特にアセトンを使用するのが好ましい。また溶解度パラメーター 8.5~10.5の範囲にある溶媒の二酸化炭素中の混合割合は1~50重量%に調整するのが好ましく、特に3~20重量%が好ましい。

本発明の方法によると、残留不純物を含む多

孔質ポリマーに、エントレーナーとしてアセトン等の溶解度パラメーター8.5~10.5の範囲にある溶媒を含む超臨界二酸化炭素を接触させることにより、残留不純物を抽出除去し、抽出物を含むガス相は減圧して、アセトン等の溶媒と、不純物と、二酸化炭素に分離することができる。

通常の有機溶媒と比較すると、超臨界二酸化炭素は密度が同程度で、拡散係数が大きく、粘度が低い。この為、抽出速度が速く、処理時間が短縮できる。またエントレーナーとして加えるアセトン等の溶解度パラメーター8.5~10.5の範囲にある溶媒の効果は、不純物の溶解度を増すことによると考えられる。超臨界二酸化炭素はかなり疎水的な媒体であり、極性物質の溶解度は低い。そこへ溶解度パラメーター8.5~10.5の範囲にある溶媒のような極性の高い物質を添加すると極性化合物の溶解度が著しく向上する。このような理由でポリマー中の不純物除去が効果的に行われるものと考えている。例えば非極性溶媒であるヘキサンを添加した場合に

は、精製効率はアセトンよりも低かった。

上記プロセスに於いて、抽出槽内の二酸化炭素の圧力は100~300kg/cm<sup>2</sup>、温度は35~100℃に保って抽出すればよい。これは二酸化炭素の臨界点が75.2kg/cm<sup>2</sup>、31.1℃であり、これより高い圧力、温度で超臨界状態となり、前述したような物性を持つことができるからである。一方、抽出された不純物はセパレータでガスと分離される。その方法としては、抽出条件よりも圧力を下げる(1~150kg/cm<sup>2</sup>程度)か、温度を上げるか、あるいはその両方を行うことが挙げられる。このように条件を変化させることにより、溶解度が減少するので、抽出物の分離を行うことができる。

本発明の対象となるポリマーは多孔質ポリマーであれば、特にその組成、製法、形状は限定されないが、例えば、ジビニルベンゼン及びスチレン系モノマーからなる群から選ばれた疎水性モノマーの1種又は2種以上と、カルボキシ基又は水酸基を有する水溶性モノマーの1種

又は2種以上とを共重合させて得られる共重合体が挙げられる。具体的には特開平2-43948号公報に示される、ジビニルベンゼン及び特定のスチレン系モノマーから選ばれる疎水性モノマーと特定の水性モノマーとを、多孔質化剤の存在下、水系媒体中に懸濁あるいは分散させて共重合させることにより合成される高吸着性能、水への良好な濡れ性をもった多孔質粒状ポリマーが挙げられる。

多孔質ポリマー中の不純物を除去する本発明の具体的な方法を説明すると、第1図に示すように行われる。即ち、二酸化炭素シリンダー1により圧縮器2で二酸化炭素を、エントレーナー貯槽3より圧縮器4でアセトン等の溶解度パラメーター 8.5~10.5の溶媒を所定の圧力まで圧縮して混合した後、熱交換器5を通して、所定の温度にして二酸化炭素を超臨界状態として抽出槽6へと導入する。抽出槽6には多孔質ポリマーを充填しておき、ここで超臨界二酸化炭素と溶解度パラメーター 8.5~10.5の溶媒と多

孔質ポリマーが接触して残留不純物が抽出される。不純物を含んだ二酸化炭素及び溶解度パラメーター 8.5~10.5の溶媒を減圧弁7を通過して減圧し、セパレーター8に導き、不純物を含むアセトン等の溶解度パラメーター 8.5~10.5の溶媒と二酸化炭素に分離する。不純物を含むアセトン等の溶媒は、ドレイン9により連続的に回収され、蒸留等の操作で精製して再使用される。アセトン等の溶媒と分離された二酸化炭素はコンデンサー10で冷却液化され、圧縮器2を経てリサイクルされる。

尚、図中、PIは圧力計を示す。

#### (発明の効果)

アセトン等の溶解度パラメーター 8.5~10.5の範囲にある溶媒を含む超臨界二酸化炭素を用いて、多孔質ポリマーから不純物を抽出除去する本発明の精製方法では、従来技術の有機溶媒を使用した抽出態に比べて抽出速度が速く、短時間の内に完全な不純物の抽出を行う事ができ、高品質の精製重合体が得られる。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。実施例1~7

以下に示すA、Bの溶液を混合し、80℃、8時間、窒素気流下、300rpm攪拌下で重合を行い、スチレン/ジビニルベンゼン/メタクリル酸共重合体の多孔質粒子を得た(粒径40~110 $\mu$ m)。

A	ポリビニルアルコール	3.5 g
	水	346.5 "
B	ジビニルベンゼン (55%品)	25 "
	スチレン	25 "
	メタクリル酸	2.8 "
	ジエチルベンゼン	8 "
	イソアミルアルコール	32 "
	過酸化ラウロイル	1.0 "

上記共重合体20gを150ccの容積を有する抽出槽に仕込んだ。抽出槽を第1表に示すような温度に一定に保ち、第1表に示すような濃度のアセトンを含む二酸化炭素を第1表に示す圧力

で導入した。超臨界状態の二酸化炭素を第1表に示す流量で3時間流入し、ポリマーと接触させて残モノマー等を抽出した。抽出物を含む二酸化炭素ガスは、減圧弁で減圧されセパレータに導入し、ここでガスと抽出物を含むアセトンに分離した。

抽出後、抽出槽から取り出した精製多孔質共重合体中の不純物の含有量を以下の方法で測定した。即ち、多孔質共重合体5gを精秤し、これに200gのクロロホルムを加えて、約60℃で5時間ソックスレー抽出を行った後、クロロホルム溶液を5gまで蒸発濃縮し、薄層液のガスクロマトグラフィー分析を行った。このようにして超臨界二酸化炭素による抽出処理を行う前後の多孔質ポリマーの残留不純物を測定したところ、第1表の結果が得られた。

以下抽出条件のみを第1表に示すように変化させて実施例2~7の検討を行い、その結果も第1表に記した。

第 1 表

	実 験 条 件				分 析 結 果			
	圧 力 (kg/cm <sup>2</sup> )	温 度 (℃)	二酸化炭 素流量 (g/hr)	アセトン 濃 度 (%)	イソアミル アルコール (ppm)	ジエチル ベンゼン (ppm)	ジビニル ベンゼン (ppm)	水 分 (%)
実施例 1	300	50	500	6	N.D.	N.D.	N.D.	0.5
実施例 2	300	50	100	6	N.D.	N.D.	N.D.	—
実施例 3	300	80	100	6	N.D.	6	N.D.	—
実施例 4	300	50	100	3	N.D.	8	N.D.	0.6
実施例 5	100	50	100	6	N.D.	13	N.D.	1.8
実施例 6	100	80	100	6	N.D.	17	N.D.	—
実施例 7	100	50	100	22	N.D.	5	N.D.	—
抽 出 処 理 前					1630	62000	7200	51.5

(N.D. : 検出限界以下)

第1表に示す如く、数千ppm以上残存していたモノマー類等の不純物は、アセトンを入トレナーとする超臨界抽出により、数千ppm以下まで抽出除去された。抽出効率は、アセトン濃度が高い程、圧力が高い程、温度が低い程、大きくなる傾向が認められた。

また第1表に示した如く、ポリマー中の水分もかなり除去でき、本技術によれば、残存モノマー除去とともにポリマーの乾燥も期待できる。

#### 比較例 1

エントレーナーとしてアセトン6%のかわりにヘキサゲン6%を用い、他は実施例1と同条件で抽出したところ、抽出後の残存モノマー類は、イソアミルアルコール=3ppm、ジエチルベンゼン=6ppm、ジビニルベンゼン=48ppmとアセトンの場合より、低効率の結果となった。

#### 比較例 2

超臨界流体抽出のかわりに、アセトンによるソックスレー抽出を行った。

アセトンによるソックスレー抽出の場合、ま

ずポリマーを乾燥して水分を除去して後でないと抽出効率が上がらないことがわかった。そこで、実施例1と同条件で製造したポリマーを80℃、減圧下で10時間乾燥した。乾燥後のポリマー中の残存モノマー類は、クロロホルム抽出により測定したところ、イソアミルアルコール=400ppm、ジエチルベンゼン=10000ppm、ジビニルベンゼン=1300ppmであった。なお水分は0.6%であった。

このように乾燥したポリマー200gにアセトン220gを加え、15時間、ソックスレー抽出を行った。抽出後のポリマーを減圧乾燥して、アセトンを除去後、クロロホルムで抽出して残存モノマー類を測定した。その結果、イソアミルアルコール=6ppm、ジエチルベンゼン=9ppm、ジビニルベンゼン=6ppmであった。

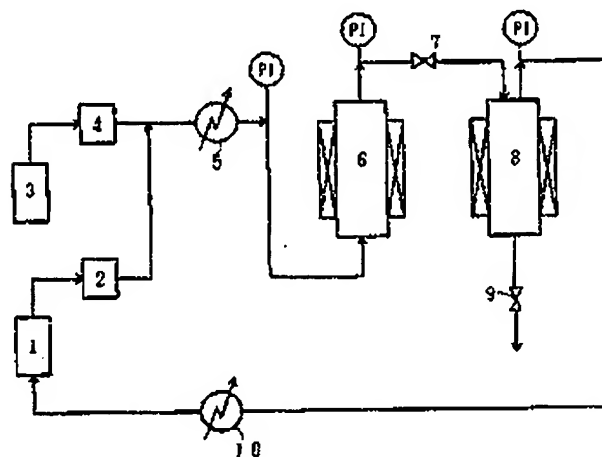
アセトンによるソックスレー抽出は、超臨界ガス抽出に比べて、抽出効率も悪く、また長時間の抽出時間を要した。また、水分除去(乾燥)工程が必要であり、超臨界抽出に比べると工程

が1つ多くなることがわかった。

#### 4. 図面の簡単な説明

図1は本発明の精製方法の実施例を示す工程図である。

- 1：二酸化炭素シリンダー
- 2：圧縮器
- 3：エントレーナー貯槽
- 4：圧縮器
- 5：熱交換器
- 6：抽出槽
- 7：減圧弁
- 8：セパレータ
- 9：ドレイン
- 10：コンデンサー
- PI：圧力計



出願人代理人 古 谷 肇  
(外3名)